

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 196 12 658 A 1

⑮ Int. Cl. 6:  
**A 61 K 7/50**  
A 61 K 7/075  
A 61 K 7/48

⑯ Aktenzeichen: 196 12 658.4  
⑯ Anmeldetag: 29. 3. 96  
⑯ Offenlegungstag: 2. 10. 97

(1)

⑯ Anmelder:

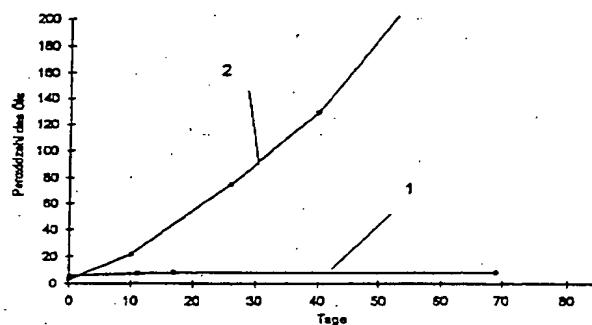
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑯ Erfinder:

Wimmer, Thomas, Dr., 84533 Marktl, DE; Regiert,  
Marlies, 80538 München, DE; Moldenhauer,  
Jens-Peter, Dr., 84489 Burghausen, DE.

⑯ Verfahren zur Stabilisierung und Dispergierung von Pflanzenölen, die mehrfach ungesättigte Fettsäurereste enthalten, mittels gamma-Cyclodextrin sowie derart hergestellte Komplexe und ihre Verwendung

⑯ Verfahren zur Stabilisierung von Pflanzenölen mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren, bei dem Cyclodextrin mit Pflanzenöl gemischt wird und so ein CD/Pflanzenöl Komplex gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß  $\gamma$ -Cyclodextrin zum Komplexieren der Pflanzenöle eingesetzt wird.



DE 196 12 658 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08.97 702 040/446

9/24

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Stabilisierung und Dispergierung von Pflanzenölen, die mehrfach ungesättigte Fettsäurereste enthalten mittels  $\gamma$ -Cyclodextrin sowie die derart hergestellten Komplexe und ihre Verwendung.

Cyclodextrine sind cyclische Oligosaccharide, die aus 6, 7 oder 8  $\alpha(1-4)$ -verknüpften Anhydroglukoseeinheiten aufgebaut sind. Die beispielsweise durch enzymatische Stärkekonversion hergestellten  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Cyclodextrine unterscheiden sich in dem Durchmesser ihrer hydrophoben Kavität und eignen sich generell zum Einschluß zahlreicher lipophiler Substanzen.

Pflanzenöle bestehen überwiegend aus einfachen und gemischten Triacylglycerinen, aufgebaut aus mit Glycerin veresterten, gesättigten, einfach- oder mehrfach ungesättigten natürlichen Fettsäureresten mit Kettenlängen kleiner gleich 18 Kohlenstoffatome.

Pflanzenöle mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren sind wertvolle Substanzen, deren hautpflegende Eigenschaften in der Kosmetik genutzt werden (skin care). Darüberhinaus werden sie im Food-Bereich zur Versorgung mit essentiellen Fettsäuren eingesetzt.

Das Hauptproblem für die breitere Anwendung dieser Öle besteht in ihrer Empfindlichkeit gegen Luftsauerstoff, Wärme und Mikroorganismen, insbesondere unter Lichteinwirkung, wobei Peroxide gebildet werden (Autoxidation des ungesättigten Fettsäurerestes). An der Stelle der C-C Doppelbindung findet eine Autoxidation statt, die primär zur Bildung von Peroxiden, dann zu Aldehyden, Ketonen und Säuren führt. In Sekundär-Reaktionen treten Isomerisierungen und Polymerisationen ein.

Der Peroxidgehalt, ausgedrückt durch die Peroxidzahl (POZ), stellt das entscheidende Qualitätskriterium für Pflanzenöle dar. Öle mit hoher Peroxidzahl riechen ranzig und sind für Anwendungen unbrauchbar. Die Peroxidzahl gibt Aufschluß über den fortschreitenden Oxidationsprozeß bzw. die Menge der Lipidperoxide. Farb- und Geruchsveränderung sind weitere Merkmale für eine Destabilisierung der Pflanzenöle.

Die durch eine Destabilisierung der ungesättigten Triacylglycerine entstehenden Peroxide erhöhen das ungewünschte toxische Potential der Formulierungen. Zudem werden eine Reihe von kosmetisch erwünschten Effekten — durch die Destabilisierung — reduziert bis eliminiert: Beispielhaft sei dazu genannt:

Die mehrfach ungesättigten Fettsäuren, wie z.B. Linolsäure und gamma-Linolensäure bewirken eine erhöhte Hautelastizität durch Bildung von beweglichen und flexiblen Strukturen — mittels ihrer Ellenbogenkonfiguration (C-C-Doppelbindungen mit cis-Konfiguration) — in den Zellmembranen bzw. Hautlipiden. Durch einen hohen Anteil von mehrfach ungesättigten Fettsäuren wird eine höhere Packungsdichte der Hautlipide erreicht, dies führt zu einer Verstärkung der Barrierefunktion der Haut und dies wiederum zu einem vermindernden transepidermalen Wasserverlust. Die Zellproliferation wird erhöht. Durch die Autoxidation wird die Zahl der C-C-Doppelbindungen und damit der für die Beweglichkeit und Flexibilität verantwortlichen Strukturen erniedrigt.

Neben der kosmetischen Anwendung von ungesättigten Triacylglycerinen enthaltenden Ölen ist auch die topische oder orale Applikation als Arzneimittel oder als synthetisches Nahrungsmittel zu nennen. Bestimmte ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Linolsäure oder gamma-Linolensäure, sind für den Säugetierorganismus absolut notwendig, also essentiell, weil sie von ihm nicht synthetisiert werden können und deshalb extern zugeführt werden müssen.

Folgende Maßnahmen sind aus dem Stand der Technik bekannt, um Pflanzenöle, die mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten, mittels Cyclodextrin zu stabilisieren:

In CA: 107 : 22242k wird ein Cholesterin-senkendes Lebensmittel beschrieben, in welchem  $\gamma$ -Linolensäure mit  $\alpha$ -Cyclodextrin formuliert wird.

Aus CA: 107 : 133049x sind Milch oder Milchpulver bekannt, die  $\beta$ -Cyclodextrin-Komplexe von Triacylglycerinen mit einem Anteil von 70%  $\gamma$ -Linolensäure enthalten.

In CA: 87 : 116647s werden Cyclodextrin-Einschluß-Verbindungen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclodextrin mit Mono-, Di- und Triacylglycerinen am Beispiel Soyabohnenöl beschrieben.

In CA: 108 : 220598 wird nach Lagerung eines Triacylglycerin- $\beta$ -Cyclodextrin-Komplexes bei 40°C für einen Monat eine Reduktion der Peroxid-Bildung gegenüber nicht komplexiertem Triacylglycerin um über 50% gefunden.

Das Chemical Abstract CA:108 : 192767y beschreibt die Stabilisierung von  $\gamma$ -Linolensäure in Nachtkerzenöl durch den Einschluß in  $\beta$ -Cyclodextrin.

In CA: 113 : 217812 wird  $\beta$ -Cyclodextrin zur Verbesserung der Emulsionseigenschaften von Fettsäuren in hautkosmetischen Formulierungen eingesetzt.

In dem Chemical Abstract CA: 107 : 46227t werden therapeutische Getränke beschrieben, die einen  $\beta$ -Cyclodextrin-Komplex von  $\gamma$ -Linolensäure enthalten.

In Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 16 (1993), S. 339—354 wird die Stabilisierung von Leinsamenöl als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclodextrin-Komplex gegenüber freiem Öl durch die Aufnahme von Sauerstoff in einer Warburg Apparatur nachgewiesen. Dort wird als besonders bevorzugt die Verwendung von  $\alpha$ -Cyclodextrin offenbart. Auf S. 342, 3. Absatz von unten legen die Autoren nahe, daß die linearen Fettsäuren, sowohl frei als auch als Glycerinester, mit  $\alpha$ -Cyclodextrin, dem Cyclodextrin mit der kleinsten Kavität, die stabilsten Komplexe bilden.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches es ermöglicht, Pflanzenöle mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren gegenüber oxidativer Zersetzung zu stabilisieren.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches es ermöglicht, Pflanzenöle in wässrigen Medien zu dispergieren.

Die Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren, bei dem Cyclodextrin mit Pflanzenöl gemischt wird und so ein CD/Pflanzenöl Komplex gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß  $\gamma$ -Cyclodextrin zum Komplexieren der Pflanzenöle eingesetzt wird.

Mittels des Einsatzes von  $\gamma$ -Cyclodextrin läßt sich eine bessere Stabilisierung der Pflanzenöle erlangen als durch Einsatz von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Cyclodextrin.

In keinem Dokument des Standes der Technik wird die Verwendung von  $\gamma$ -Cyclodextrin zur Komplexierung, Dispergierung oder Stabilisierung von Pflanzenölen beschrieben. Das Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry 16 (1992), S. 339—354 legt, wie bereits ausgeführt, nahe, für solche Zwecke  $\alpha$ -Cyclodextrin zu verwenden. Diese Lehre der bevorzugten Verwendung des Cyclodextrins mit der kleinsten Kavität führt den Fachmann eher von der erfindungsgemäßen Lehre, nämlich der Verwendung des Cyclodextrins mit der größten Kavität weg.

Durch den Einschluß der Pflanzenöle in  $\gamma$ -CD wird eine ausgezeichnete Dispergierung der Pflanzenöle in Wasser oder wäßrigen Lösungen ermöglicht.

Pflanzenöle mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren werden definiert durch den Gehalt an z. B. Linol- oder  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Linolensäure. Beispiele für solche Pflanzenöle sind: Weizenkeimöl, Borretschöl, Nachtkerzenöl, Schwarze-Johannisbeer-Öl, Leinöl, Sonnenblumenöl, Nußöle (Mandel, Erdnuß), Olivenöl.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zum Stabilisieren und Dispergieren von Pflanzenölen mit einem Gehalt an mehrfach ungesättigten Fettsäuren > 50%.

Die Zusammensetzung der Fettsäuren der Triacylglycerine läßt sich in bekannter Weise durch Analyse der entsprechenden Methylester durch Gaschromatographie bestimmen.

Die Pflanzenöle werden in an sich bekannter Art, beispielsweise durch Pressung, Destillation oder Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel gewonnen. Typische Fettsäureprofile sind in folgender Tabelle ersichtlich:

Tabelle 1

Fettsäure	Nachtkerzenöl	Borretschöl	Schwarze-Johannisbeeröl
Palmitinsäure	6 — 10 %	9 — 13 %	6 %
Stearinsäure	1.5 — 3.5 %	3 — 5 %	1 %
Ölsäure	6 — 12 %	15 — 17 %	10 — 12 %
Linolsäure	74.2%	40.4%	48 %
Linolensäure	8 — 12 %	19 — 25 %	30 %
andere	< 1 %	< 4 %	< 3 %

Es zeigte sich überraschend, daß sich Pflanzenöle hervorragend durch die Komplexierung mit  $\gamma$ -Cyclodextrin stabilisieren und auch dispergieren lassen. Im Vergleich mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclodextrin wurde eine deutlich höhere Stabilisierung der ungesättigten Verbindungen gefunden. Die Peroxidzahlen der  $\gamma$ -CD-Formulierung lagen nach Lagerung an Luftsauerstoff (Beispiel 3) unter denen, die bei  $\alpha$ - und  $\beta$ -CD erreicht wurden.

Die Erfindung betrifft somit auch Komplexe von Pflanzenölen mit einem hohen Anteil Triacylglycerin enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren mit  $\gamma$ -CD.

Durch die Komplexierung der Pflanzenöle mit  $\gamma$ -CD werden unerwartet stabile Dispersionen in wäßrigen Systemen erhalten. Die bevorzugte Teilchengröße der Komplexe beträgt ca. 10—100  $\mu\text{m}$ .

Bei diesen Dispersionen ist das Öl-zu-Wasser Verhältnis vorzugsweise kleiner 1 (Öl-in-Wasser-Emulsion).

Die Erfindung betrifft somit auch Öl-in-Wasser-Emulsionen von Pflanzenöl/ $\gamma$ -CD Komplexen in wäßrigen Systemen.

Die Komplexe der Pflanzenöle mit  $\gamma$ -CD können in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Dies kann z. B. aus Lösung, aus Suspension mit der Pastenmethode oder Knetmethode (Cyclodextrin Technology; J. Szejtli, Kluwer Academic Publishers, 1988, S. 87—90) geschehen.

Als vorteilhaft hat sich die Herstellung aus konzentrierten, wäßrigen  $\gamma$ -CD-Lösungen erwiesen. Dazu wird das Pflanzenöl der wäßrigen  $\gamma$ -CD Lösung zugesetzt. Die CD-Konzentration der wäßrigen Lösung (vor Zusatz von Pflanzenöl) liegt vorzugsweise zwischen 5—50 Gewts-%. Besonders bevorzugt ist eine CD-Konzentration von 20—50 Gew-%.

Das Gewichts-Verhältnis Pflanzenöl zu CD liegt vorzugsweise zwischen 1 : 20 und 1 : 1, besonders bevorzugt zwischen 1 : 10 und 1 : 2.

Pflanzenöl und  $\gamma$ -CD/ $\gamma$ -CD-Lösung werden portionsweise oder kontinuierlich vermischt.

Die Ansätze werden intensiv vermischt, d. h. je nach Konsistenz intensiv gerührt oder geknetet.

Dies geschieht vorzugsweise in einem Temperaturbereich von oberhalb des Gefrierpunktes bis 80°C. Besonders bevorzugt wird bei 20—60°C, insbesondere bei etwa 30—50°C gearbeitet. Die Mischdauer hängt von der Temperatur ab und liegt vorzugsweise zwischen einer Stunde und einigen Tagen. In der Regel ist eine Mischzeit von 10 bis 30 Stunden ausreichend.

5 Die Komplexierung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck.

Bevorzugt findet die Komplexierung unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) statt.

10 Die schlecht wasserlöslichen Komplexe können direkt in Form der Reaktionsmischung verwendet werden. Sie können aber auch durch Filtration, Zentrifugation, Trocknung, Mahlen, Sieben, Sichten, Granulieren, Tablettieren entsprechend der jeweils üblichen Vorgehensweise isoliert und aufbereitet werden.

15 Je nach Einsatzzweck z. B. in kosmetischen Formulierungen können noch weitere Substanzen den  $\gamma$ -Cyclodextrin-Komplexen zugesetzt werden. So können z. B. Tenside, waschaktive, pflegende, selbstbräunende Zusätze, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel, Stabilisatoren, Emulgatoren, Duftstoffe, Farbstoffe, Antioxidantien, Vitamine, UV-Filter, Silikonöle zugesetzt werden. Das Zusetzen der Substanzen kann während des Komplexierens oder danach erfolgen.

20 Vorzugsweise erfolgt das Zusetzen im Anschluß an das Komplexieren.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Komplexe von Pflanzenölen mit Triacylglycerinen, die mehrfach ungesättigte Fettsäuren enthalten, führt zu homogenen kosmetischen bzw. pharmazeutischen Zubereitungen vom Typ der O/W-Emulsionen, die über lange Zeit lagerstabil sind, sich nicht entmischen und eine vorteilhaft hohe und dabei konstante Viskosität aufweisen.

25 Die erfindungsgemäßen Komplexe bzw. Dispersionen lassen sich beispielsweise in kosmetischen Zubereitungen von Badepräparaten (Salz, Dusch- u. Schaumbäder), kosmetischen Dispersionen (Cremes, Masken, Emulsionen, Puder, Deodorante), Dekorativer Kosmetik (Make-up, Puder, Lippenstiftmassen), Sonnenschutzpräparaten, Haarpflegemitteln (Shampoo, Spülung, Packung), Repellenten oder Seifen verwenden.

30 Fig. 1 zeigt in Kurve 1 die Peroxidzahl des  $\gamma$ -Cyclodextrin Komplexes aus Bsp. 5a. In Kurve 2 wird die Zunahme der Peroxidzahl der Stärkeverreibung nach Bsp. 5b dargestellt.

35 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

### Beispiel 1

#### Komplexierung von Nachtkerzenöl mit $\alpha$ -, $\beta$ -, $\gamma$ -CD

a) 69,5 g  $\alpha$ -CD wurden mit 162 ml dest. Wasser verrührt, auf 95°C aufgeheizt und unter Stickstoff auf 45°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 20,0 g Nachtkerzenöl (POZ = 2,9) zugegeben und der Ansatz 24h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Komplex abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

b) 81,1 g  $\beta$ -CD wurden mit 189 ml dest. Wasser verrührt, auf 595°C aufgeheizt und unter Stickstoff auf 45°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 20,0 g Nachtkerzenöl (POZ = 2,9) zugegeben und der Ansatz 24h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Komplex durch Gefriertrocknung isoliert.

c) 833,8 g  $\gamma$ -CD wurden in einem thermostatisierten Planschliffgefäß mit 1945 ml dest. Wasser verrührt, auf 90°C aufgeheizt und unter Stickstoff auf 45°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurden 180,0 g Nachtkerzenöl (POZ = 2,9) zugegeben und der Ansatz 30h gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der entstandene Komplex abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

45 Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzung der Komplexe gemäß Beispiel 1.

Tabelle 2

	Komplex	Ausb. [g]	Ölgehalt [%]	POZ direkt nach Komplexierung	Trockenverlust: [%]
50	1a)	40.5	36.3	3.1	3.4
55	1b)	102.7	20.0	4.2	11.2
60	1c)	802.1	22.6	3.7	10.5

### Beispiel 2

#### Bestimmung der Peroxidzahl des in Cyclodextrine eingeschlossenen Öls

65 Zur Dekomplexierung wurden je 5 g—10 g Nachtkerzenöl-Cyclodextrin-Komplex (aus Bsp. 1a—c) in einem Gemisch aus 90 ml Methanol und 60 ml Petrolether eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das ungelöste Cyclodextrin wurde durch Filtration abgetrennt und das freie Öl durch Abdestillation des Lösungsmittels im

Vakuum bei max. 30°C isoliert. Mit dem so erhaltenen Öl wurde eine Bestimmung der Peroxidzahl nach DAB 10 durch iodometrische Titration durchgeführt.

## Beispiel 3

Bestimmung der Lagerstabilität von Nachtkerzenöl als  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -CD-Komplex

Jeweils 50 g der Komplexe (nach Beispiel 1a–c) von Nachtkerzenöl mit  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -CD wurden in flache Petrischalen gefüllt und bei Raumtemperatur bei Tageslicht (Fensterbank) gelagert. Durch Umrühren wurden die Proben vor Messung der Peroxidzahlen (analog Beispiel 2) des eingeschlossenen Öls homogenisiert, da an der Oberfläche eine verstärkte Oxidation (Gelbfärbung) stattfindet. In Tabelle 3 und 4 sind die Peroxidzahlen, Aussehen und Geruch nach verschiedenen Lagerzeiten aufgeführt. Der stabilisierende Effekt, erkennbar an der niedrigen Peroxidzahl, am geringen Geruch und der fehlenden Färbung ist beim  $\gamma$ -CD-Komplex am stärksten ausgeprägt.

Tabelle 3

## Lagerung 22 Tage

Komplex	POZ	Aussehen	Geruch
1a)	115	fast weiß	leicht ranzig
1b)	209	gelb	deutlich ranzig
1c)	83	weiß	geruchsneutral

Tabelle 4

## Lagerung 38 Tage

Komplex	POZ	Aussehen	Geruch
1a)	159	gelblich	ranzig
1b)	251	stark gelb	stark ranzig
1c)	113	weiß	fast geruchsneutral

## Beispiel 4

Komplexierung von Weizenkeimöl mit  $\gamma$ -CD

657.9 g trockenes  $\gamma$ -CD wurden bei 40°C in 3000 ml dest. Wasser gelöst. Anschließend wurden innerhalb von 50 min. 355 g Weizenkeimöl portionsweise zugegeben. Der Ansatz wurde 8 h bei 40°C und 64 h bei 25°C weitergerührt. Danach wurde der entstandene Komplex abfiltriert und das Produkt bei 35°C im Vakuum getrocknet.

## Beispiel 5

Vergleich eines  $\gamma$ -CD-Komplexes mit einer Stärkeverreibung von Nachtkerzenöl

5a: 100 g  $\gamma$ -CD wurden bei 50°C in 200 ml dest. Wasser gelöst. Nach Zugabe von 5 g Nachtkerzenöl wurde die Reaktionsmischung 16 h gerührt und die Mischung gefriergetrocknet. Ausbeute: 102 g mit einem Ölgehalt von 5%.

5b: 100 g Kartoffelstärke wurden in einer Reibschale intensiv mit 5 g Nachtkerzenöl verrieben, bis ein homogenes Pulver mit einem Ölgehalt von ca. 5% erhalten wurde.

Je 50 g des  $\gamma$ -CD-Komplexes (5a) und der Stärkeverreibung (5b) wurden in Petrischalen gefüllt und in einem Trockenschrank bei 37°C gelagert. In zeitlichen Abständen von wenigen Tagen bis Wochen wurden Proben von ca. 10 g der Substanzen 5a und 5b gezogen und die Peroxidzahl des Nachtkerzenöls, wie in Beispiel 2 beschrieben, bestimmt.

Wie in Fig. 1 ersichtlich, ist beim Einschluß in  $\gamma$ -Cyclodextrin eine sehr gute Stabilisierung des Öls über einen Zeitraum von mehreren Wochen erreicht worden, während im Vergleich bei der Stärkeverreibung die Autoxidation des Öls mit zunehmender Zeit voranschreitet.

5

## Beispiel 6

Komplexierung von Borretschöl mit  $\gamma$ -CD

10 Eine Lösung von 80.0 g  $\gamma$ -CD in 200 ml dest. Wasser wurde bei 40°C innerhalb von 2–3 min. mit 17.3 g Borretschöl versetzt. Nach innigem Vermengen mit einem Dispergiergerät (Ultra-Turrax) für 30 Minuten wurde die Mischung 24 h bei 40°C und danach 12 h bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene Komplex abfiltriert. Die Ausbeute betrug 81.7 g mit einem Feuchtegehalt von 6.5%. Der Ölgehalt belief sich auf 19.4%, bezogen auf Trockensubstanz.

15

## Beispiel 7

Komplexierung von Schwarzen Johannisbeeröl mit  $\gamma$ -CD

20 104.3 g  $\gamma$ -CD wurden unter Erhitzen auf 95°C in 130 ml dest. Wasser gelöst und unter Stickstoffzufuhr auf 40°C abgekühlt.

25 Bei dieser Temperatur wurden 22.5 g Schwarzes Johannisbeeröl zugegeben und der pastöse Ansatz 20 h in einem Planetenmischer geknetet. Die Paste wurde in einem Vakuumtrockenofen bei 35°C bei einem Druck von 1–3 mm Hg getrocknet. Der getrocknete Komplex wurde anschließend in einem Labormixer zerkleinert und mit einem Sieb der Maschenweite 200 mm gesiebt. Die Ausbeute betrug 118 g mit einer POZ von 7.4. Nach zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur konnte noch kein ranziger Geruch festgestellt werden.

30

## Ölschaumbad mit Weizenkeimöl

	Wasser	53 g
	$\gamma$ -Cyclodextrin	16 g
	Weizenkeimöl	6 g
	Kokosfettalkoholethersulfat	23 g
35	Methylparaben	0,1 g
	Parfümöl	1,9 g

## Herstellung

40

In die wäßrige Lösung von  $\gamma$ -Cyclodextrin wird unter N<sub>2</sub>-Spülung bei 30°C das Weizenkeimöl eingerührt. Nach einer Rührzeit von 3 h werden der Reihe nach die weiteren Komponenten zugemischt und 2 h weitergeführt.

45

## Beispiel 9

## Feuchtigkeitslotion mit Nachtkerzenöl

50

	Wasser	62 g
	$\gamma$ -Cyclodextrin	14 g
	Nachtkerzenöl	3 g
	Siloxane Polyclicoside	13 g
	Isooctadecyl Isononanoate	2 g
	Vaseline	2 g
55	Laureth	3 g
	Methylparaben	0,1 g
	Parfümöl	0,9 g

## Herstellung

60

In die wäßrige Lösung von  $\gamma$ -Cyclodextrin wird unter N<sub>2</sub>-Spülung bei Raumtemperatur das Nachtkerzenöl eingerührt. Nach einer Rührzeit von 5 h werden der Reihe nach die weiteren Komponenten zugemischt und 2 h weitergeführt.

65

## Beispiel 10

## Haar-Shampoo mit pflegender, konditionierender Eigenschaft

Wasser	52 g
$\gamma$ -Cyclodextrin	8 g
Schwarzes Johannisbeerkratöl	2 g
Natriumlaurylsulfat	19 g
Cocoamidopropyl Betaine	10 g
Dimethicone DM 350	2 g
Cocamide MEA	6 g
Parfümöl	1 g

## Herstellung

In die wäßrige Lösung von gamma-Cyclodextrin wird unter N<sub>2</sub>-Spülung bei Raumtemperatur das Johannisbeerkratöl eingerührt. Nach einer Rührzeit von 3h werden der Reihe nach die weiteren Komponenten zugesetzt und 80 min weitergerührt.

## Beispiel 11

## Badesalz, rückfettend, pflegend

Natriumlaurylsulfat	20 g
Natriumsesquicarbonat	40 g
$\gamma$ -Cyclodextrin-Komplex	
mit Nachtkerzenöl nach Beispiel 1c	40 g

Die genannten Komponenten werden in einer Kugelmühle 30 Minuten homogenisiert.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung von Pflanzenölen mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren, bei dem Cyclodextrin mit Pflanzenöl gemischt wird und so ein CD/Pflanzenöl Komplex gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß  $\gamma$ -Cyclodextrin zum Komplexieren der Pflanzenöle eingesetzt wird.
2. Verfahren zum Dispergieren von Pflanzenölen mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren in einem wäßrigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das Pflanzenöl in Form eines  $\gamma$ -Cyclodextrin/Pflanzenöl Komplexes eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die CD-Konzentration der wäßrigen Lösung vor Zusatz von Pflanzenöl zwischen 5 und 50 Gewichts-% liegt.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die CD-Konzentration zwischen 20 und 50 Gew.% liegt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichts-Verhältnis Pflanzenöl zu CD zwischen 1 : 20 und 1 : 1 liegt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichts-Verhältnis Pflanzenöl zu CD zwischen 1 : 10 und 1 : 2 liegt.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexbildung im Temperaturbereich von oberhalb des Gefrierpunktes bis 80°C durchgeführt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischdauer zwischen einer Stunde und einigen Tagen liegt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komplexierung unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) stattfindet.
10. Komplexe von  $\gamma$ -CD mit Pflanzenölen mit einem hohen Anteil an Triacylglycerinen enthaltend mehrfach ungesättigte Fettsäuren.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

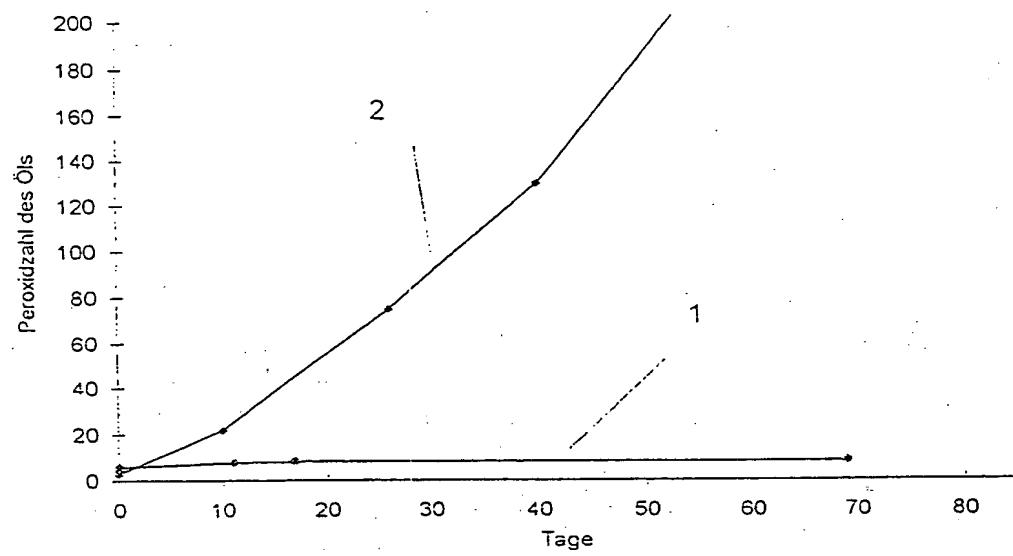


Fig. 1